
**PENGARUH DOPAN Y_2O_5 , Er_2O_3 DAN CaO
TERHADAP SIFAT FISIS DAN KONDUKTIVITAS BISMUTH OXIDE (Bi_2O_3)
SEBAGAI ELEKTROLIT PADAT PADA SISTEM *SOFC***

Erfin Y Febrianto dan Nanik Indayaningsih

Pusat Penelitian Fisika – LIPI
Kompleks Puspiptek Serpong 15314 Tangerang
Email: erfi001@lipi.go.id

ABSTRAK.

Penelitian tentang sintesa bahan elektrolit padatan untuk fuel cel berbasis bismuth oksida dengan yttrium oksida, erbium oksida dan kalsium oksida sebagai dopan telah dilakukan melalui proses coo presipitasi; dimana bismuth oksida; Y_2O_3 , Er_2O_5 dan CaO sebagai bahan dasarnya. Bahan-bahan tersebut dilarutkan dan kemudian di co-precipitasi hingga dihasilkan suatu campuran material dengan ukuran butiran yang sangat kecil (dalam orde nm) dan setelah itu di sintesa dengan teknik keramik standar. Bahan hasil proses kemudian dianalisa menggunakan teknik difraksi sinar-X-ray untuk memeriksa struktur dari fasa yang terbentuk. Kemudian dilakukan pengukuran daya hantar ion oksigen. Hasil karakterisasi memperlihatkan bahwa proses preparasi pada pembuatan padatan elektrolit berbasis bismuth oksida dengan metoda coo presipitasi meningkatkan daya hantar ion oksigen 100 hingga 1000 kali. Bi_2O_3 murni mempunyai nilai daya hantar ion oksigen sebesar 7×10^{-4} ohm/cm dan setelah penambahan dopan, nilai daya hantar ion oksigennya naik hingga mencapai 1×10^{-1} ohm/cm

Kata Kunci : Bismuth oksida, elektrolit padatan, coo presipitasi, Yttrium Oksida, Erbium Oksida.

ABSTRACT

Research on the synthesis of solid electrolyte - solid oxide fuel cell/SOFC based on bismuth oxide and yttrium oxide, erbium oxide and calcium oxide as dopant has been done through coo precipitation process, where bismuth oxide and Y_2O_3 , Er_2O_5 and CaO are used as its raw materials. Both of materials were dissolved and then co-precipitated so that this process can result in a mixture material which has very small grain size (nm order) and after that, it is synthesized by standard ceramic technique. The result of this process was analyzed by X-ray diffractometer to observe the structure of the formed phase. Next, the measurement of oxygen ionic conductivity was carried out. The result shows that preparation on solid electrolyte fabrication based on bismuth oxide by coo precipitation method increasing the ionic conductivity 100 to 1000 x. The ionic conductivity of pure Bi_2O_3 is 7×10^{-4} ohm/cm and after adding of dopant, the ionic conductivity is 1×10^{-1} ohm/cm.

Key words : Bismuth Oxide, solid electrolyte, coo precipitation, Yttrium Oxide, Erbium Oxide.

I. PENDAHULUAN

Bismuth Oxide (Bi_2O_3) merupakan bahan keramik yang mempunyai banyak keunggulan teknik untuk digunakan sebagai elektrolit padat pada sel bahan bakar (*Fuel Cell*), baterai padat (*solid battery*) dan sensor gas (O_2 misalnya) [1,2]. Bismut oksida (Bi_2O_3) merupakan padatan berwarna kuning pucat dan sangat mudah tereduksi menjadi logam Bi dalam pemanasan dengan karbon atau hidrogen. Karbon monooksida dapat mereduksinya menjadi BiO [3].

Bismut seskuioksida (Bi_2O_3) murni mempunyai dua bentuk kristal yang stabil yaitu $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ yang berstruktur kristal monoklin yang stabil pada suhu di bawah 730°C serta memiliki daya hantar (*conductivity*) yang rendah. Pada suhu yang tinggi yaitu di atas 730°C Bi_2O_3 berubah fasanya menjadi fasa $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ yang stabil sampai mendekati titik lelehnya yaitu 825°C dan mengkristal dalam struktur kubik fluorit. Padatan tersebut mampu menghantarkan ion oksigen dengan sangat baik [4,5]. Fasa tersebut mengandung kisi anion kosong sebanyak 25 % sehingga mempunyai daya hantar ion oksigen yang sangat tinggi ($\sim 1 \text{ S cm}^{-1}$ mendekati titik lelehnya). Lemahnya ikatan antara bismut dengan oksigen meningkatkan mobilitas dari ruang kosong dalam kisi-kisi kristalnya. Kelemahan fasa $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ sebagai bahan dasar elektrolit padat yaitu fasa tersebut hanya stabil dalam kisaran suhu yang relatif sempit yaitu $730 - 825^\circ\text{C}$ [4,5].

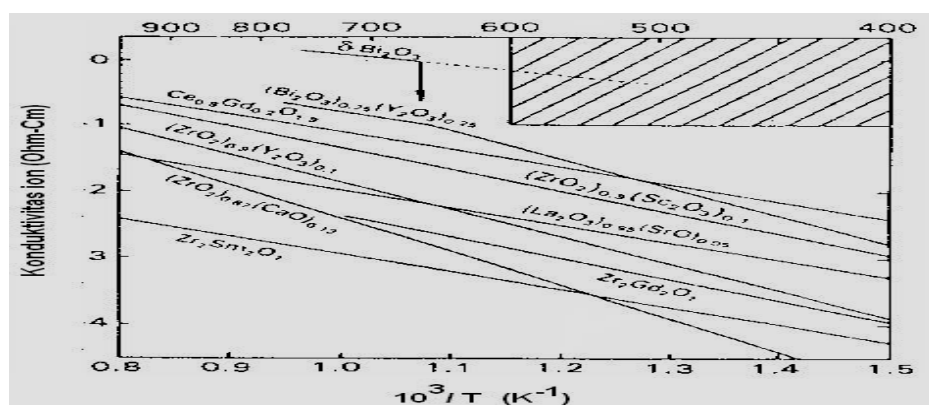
Penelitian dan pengembangan sel bahan bakar dengan bahan dasar keramik sebagai elektrolit padatnya belum diperoleh hasil yang benar-benar optimum. Misalnya penelitian dengan penggunaan senyawa Er_2O_3 sebagai dopan pada sintesis elektrolit padat sel bahan bakar berbasis Bi_2O_3 , dalam penelitian tersebut porositas dari elektrolit yang dihasilkan masih terlalu besar sehingga daya hantarnya menurun karena banyaknya ruang kosong dalam struktur padatan, selain itu juga sulit untuk mendapatkan komposisi dopan yang tepat agar daya hantarnya optimum [6]; untuk itu diperlukan lebih banyak penelitian untuk mengatasi kendala-kendala tersebut. Elektrolit dipilih sebagai obyek dalam penelitian ini karena peluang untuk mengembangkan komponen tersebut masih sangat lebar, dari segi bahan dan proses pembuatannya masih banyak hal yang bisa dikembangkan.

Sejumlah penelitian telah membuktikan bahwa tingginya daya hantar Bi_2O_3 pada fasa δ tersebut dapat dipertahankan pada suhu rendah dengan cara menambahkan dopan berupa kation logam [3,6]. Lebih khusus lagi yaitu dengan dopan kation divalen dari logam golongan alkali tanah seperti kalsium, stronsium, dan barium. Berbagai variasi komposisi oksida logam alkali tanah yang ditambahkan ke dalam sistem bismut oksida, menghasilkan kenaikan daya hantar yang cukup tajam pada kisaran suhu $600 - 800^\circ\text{C}$ [3]. Pemberian dopan tersebut juga menyebabkan transformasi menjadi fase rhombohedral yang daya hantarnya lebih tinggi, namun mudah terdekomposisi pada suhu 700°C [3].

II. BAHAN BISMUTH OKSIDA

Bismuth oksida digunakan sebagai elektrolit padat karena mempunyai beberapa keunggulan seperti terlihat pada Gambar 1 dibawah ini:

1. Mempunyai titik leleh yang rendah yaitu sekitar 825°C sehingga pada proses sinteringnya tidak memerlukan suhu yang tinggi. Dengan semakin rendahnya suhu sintering, menyebabkan dalam proses fabrikasinya tidak memerlukan suhu yang tinggi dan hal ini akan berdampak pada penggunaan energi pada waktu proses, sehingga dengan demikian dapat mengurangi biaya pembuatan elektrolit padat.
2. Mempunyai nilai daya hantar ionik oksigen yang sebanding dengan elektrolit padat lainnya. Bismuth oksida dalam bentuk fasa δ - Bi_2O_3 mempunyai nilai daya hantar ionik yang paling tinggi yaitu mencapai 1 Scm^{-1} , sementara dalam bentuk senyawa lain yaitu dalam reaksi dengan logam-logam tanah jarang mempunyai nilai daya hantar ionik yang sebanding dengan elektrolit padat lainnya.
3. Dapat beroperasi pada temperatur yang lebih rendah. Karena mempunyai titik leleh yang relatif rendah, menyebabkan elektrolit padat ini akan mampu beroperasi pada suhu yang lebih rendah pula yaitu $< 825^{\circ}\text{C}$
4. Dengan penambahan dopan dari logam-logam bivalen atau trivalens, daya hantarnya dapat menjadi lebih tinggi lagi. Bismuth oksida murni mempunyai nilai daya hantar ionik $5 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ tapi apabila ditambahkan dengan oksida tanah jarang seperti Y_2O_3 misalnya nilai daya hantar ionik nya dapat meningkat hingga mencapai 1000 kalinya yaitu mencapai sekitar $5 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$



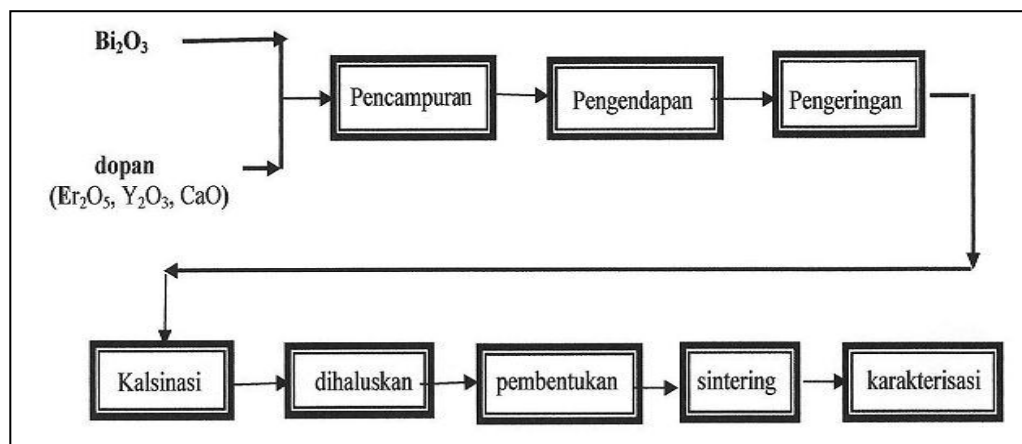
Gambar 1. Konduktivitas ionik sebagai fungsi temperatur untuk beberapa keramik.

III. METODOLOGI PENELITIAN

Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode kopresipitasi, dimana bahan baku yang digunakan dicampur dalam bentuk larutan padat (*solid solution*), yaitu dengan melarutkan terlebih dahulu semua bahan-bahan yang digunakan dengan penambahan aquadest atau bahan pelarut lainnya, kemudian diaduk dan diendapkan kembali secara bersama-sama. Maksud pencampuran dalam bentuk larutan tersebut adalah agar kedua bahan baku yang digunakan dapat bercampur dengan sempurna dan terbentuknya ukuran partikel yang halus, dimana salah satu atau seluruh dari bahan yang digunakan tersebut larut dalam air atau pelarut lainnya. Adapun urutan proses penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut :

- Penyiapan bahan: masing masing bahan baku yang digunakan yaitu bismuth oksida dengan dopant nya ditimbang sesuai dengan komposisi yang sudah ditetapkan
- Pencampuran: bahan yang sudah ditimbang, dicampur dan ditambahkan aquades kemudian diaduk dengan menggunakan Ultrasonic Homogenizer selama 2 jam.
- Pengeringan: bahan yang sudah tercampur sempurna selanjutnya diendapkan dan dikeringkan pada suhu sekitar 100°C .
- Kalsinasi: adalah suatu proses pembakaran awal yang dilakukan pada temperatur sekitar 500°C selama 3 jam. Tujuan daripada kalsinasi ini adalah untuk menghilangkan senyawa-senyawa organik yang mungkin ada pada campuran, disamping itu juga untuk menghilangkan senyawa-senyawa lain yang tidak diperlukan pada saat proses sintering.
- Pembentukan: setelah proses kalsinasi selesai, campuran bahan digerus dan diayak sehingga lolos ayakan 200 mesh, selanjutnya diteruskan dengan proses pembentukan bakalan/benda uji sesuai dengan standar pengujian yang akan dilakukan. Pembentukan ini dapat dilakukan dengan proses pencetakan yaitu dengan menggunakan metode die casting atau cetak tekan.
- Sintering: setelah bakalan selesai dicetak/dibentuk, selanjutnya bakalan disinter yaitu dilakukan proses pembakaran dibawah titik lelehnya. Pada proses ini, sintering dilakukan pada variasi temperatur sekitar 0,8 sampai 0,9 dari titik lelehnya dan variasi waktu penahanan yang tergantung pada material pembentuknya.
- Karakterisasi: bakalan yang sudah selesai disinter disebut sebagai benda uji dan terhadap benda uji ini dilakukan karakterisasi. Adapun karakterisasi/pengujian yang dilakukan adalah pengukuran tahanan untuk menentukan daya hantar ionik elektrolit padat pada interval temperatur operasinya ($300 - 750^{\circ}\text{C}$), pengukuran densitas dan porositas untuk mengetahui jumlah pori yang terdapat pada elektrolit tersebut, serta analisis struktur kristal yang terbentuk dengan menggunakan X-Ray

Diffraktometer. Digram alir dari proses percobaan seperti terlihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Diagram alir proses penelitian pembuatan elektrolit padat.

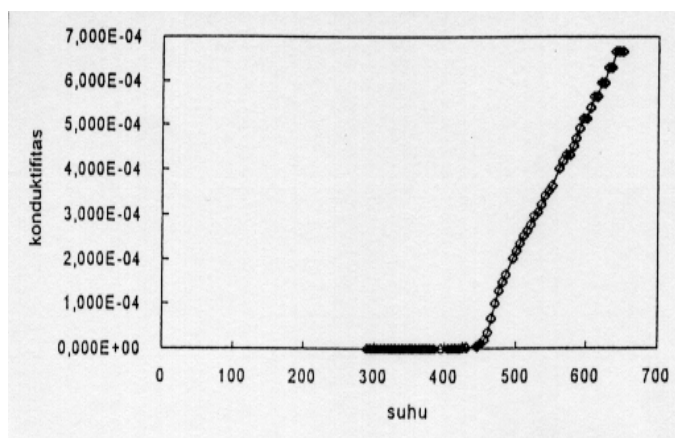
IV. HASIL PENELITIAN

Tabel 1 memperlihatkan hasil pengukuran densitas dan porositas untuk masing masing bismuth oksida pada penambahan doping 30 % Y₂O₅, Er₂O₃ dan CaO.

Tabel 1. Hasil pengukuran densitas dan porositas pada penambahan 30% Y₂O₅, Er₂O₃ dan CaO

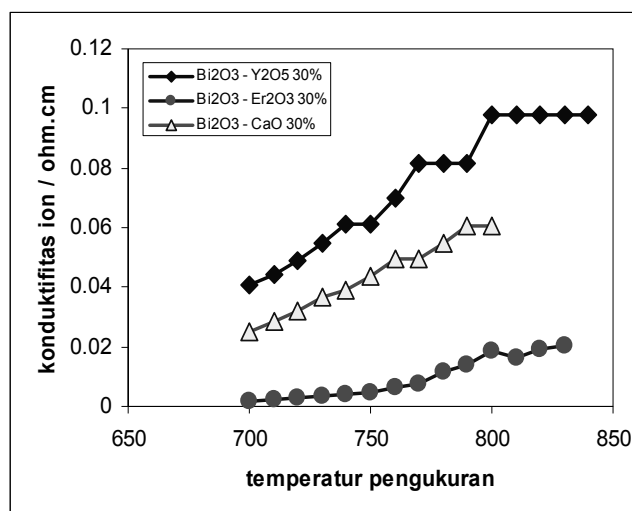
No	Dopan	Temperatur Sintering (°C)	Densitas (gr/cm ³)	Porositas (%)
1	Er ₂ O ₃	850	7,225	20,296
2		900	7,09	14,925
1	CaO	800	7,51	3,65
2		900	6,81	6,51
1	Y ₂ O ₅	1000	6,501	14,193
2		1050	6,834	2,812

Gambar 3 berikut memperlihatkan hasil pengukuran daya hantar ion untuk bismuth oksida murni.



Gambar 3. Hasil pengukuran daya hantar /konduktivitas ion oksigen dari bismut oksida murni.

Gambar 4 ditampilkan perbandingan unjuk kerja dari masing-masing elektrolit padat bismuth oksida yang diperkuat dengan yttrium oksida, erbium oksida dan calcium oksida pada penambahan 30 % bahan penguat.



Gambar 4. Perbandingan unjuk kerja dari masing – masing elektrolit padat bismut oksida.

Secara keseluruhan dilihat dari bahan yang ditambahkan pada elektrolit padat berbasis bismut oksida ini, semuanya dapat meningkatkan kemampuan menghantarkan daya hantar ion oksigen dalam suatu elektrolit padat bismuth oksida. Dari pembahasan diatas dapat dilihat bahwa secara umum peningkatan itu terjadi akibat adanya perubahan struktur dari bismuth oksida misalnya terbentuk struktur δ - Bi_2O_3 yang daya hantar ion oksigennya jauh lebih tinggi dari pada bismuth oksida murni

yaitu mencapai 0 /ohm. cm pada interval temperatur $500^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ (lihat Gambar 1).

Dilihat dari jenis bahan penguat yang digunakan, elektrolit padat bismut oksida yang diperkuat dengan yttrium oksida memberikan hasil yang terbaik, dimana dilihat dari daya hantar ion oksigennya, penambahan dengan yttrium oksida memberikan kemampuan menghantarkan ion oksigen mencapai 18×10^{-2} /ohm cm atau lebih dari 100 kali dibandingkan daya hantar ion oksigen bismut oksida murni. Meskipun elektrolit padat bismut oksida yang diperkuat dengan bahan – bahan lain yaitu dengan penambahan erbium oksida atau kalsium oksida juga mampu meningkatkan daya hantar ion oksigen sampai 100 kalinya dan bahkan lebih dari itu, tapi untuk penambahan dengan erbium oksida atau kalsium oksida tersebut belum menunjukkan adanya kestabilan daya hantar ion oksigen pada interval temperatur yang lebih besar.

Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa elektrolit padat bismuth oksida yang diperkuat dengan yttrium oksida memberikan hasil yang terbaik, karena disamping mempunyai nilai daya hantar ion oksigennya lebih tinggi, juga mempunyai kestabilan dalam menghantarkan ion oksigen. Dalam pengaplikasiannya, suatu elektrolit padat tidak hanya dituntut mampu menghantarkan ion oksigen yang tinggi saja, tetapi juga harus memperhatikan faktor-faktor lainnya yaitu mempunyai kestabilan daya hantar ion oksigen pada interval temperatur operasi yang tertentu serta mempunyai porositas yang sekecil mungkin.

Secara umum dapat dilihat bahwa beberapa faktor yang mempengaruhi daya hantar ion oksigen adalah jenis dan komposisi bahan penguat yang ditambahkan, temperatur sintering, waktu/lamanya proses sintering serta proses densifikasi / pepadatan.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan diatas, dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Senyawa erbium oksida, yttrium oksida dan calsium oksida, dapat digunakan untuk meningkatkan daya hantar ion oksigen dari elektrolit padat bismut oksida.
2. Jenis bahan dan komposisi bahan yang digunakan tersebut berpengaruh terhadap porositas, densitas struktur kristal serta daya hantar ion oksigen yang dihasilkan.
3. Elektrolit padat bismuth oksida yang diperkuat baik dengan yttrium oksida atau erbium oksida atau dengan kalsium oksida dapat meningkatkan daya hantar ion oksigennya hingga mencapai 100 kalinya.
4. Untuk penambahan dengan menggunakan yttrium oksida, daya hantar ion oksigen terbaik yaitu yang mempunyai daya hantar ion oksigen cukup besar dengan porisitas terkecil diperoleh pada penambahan 30% mole yttrium oksida yang disinter pada temperatur 1100°C selama 1 jam yaitu

sebesar $9,8 \times 10^{-2}$ /ohm cm, dengan jumlah pori sebesar 1,415 % dan kestabilan daya hantar ion oksigen pada temperatur sekitar 770°C s/d 900°C.

5. Secara keseluruhan dapat disimpulkan bahwa dari hasil penelitian ini, elektrolit padat bismut oksida yang terbaik diperoleh pada penambahan 30 % mole yttrium oksida yang disinter pada temperatur 1100°C selama 1 jam.
6. Elektrolit padat berbasis bismut oksida yang diperkuat dengan yttrium oksida ini mampu beroperasi dengan baik pada temperatur operasi sekitar 600°C s/d 850°C.
7. Beberapa faktor yang mempengaruhi peningkatan daya hantar ion oksigen adalah jenis dan komposisi bahan penguat, temperature sintering serta waktu/lamanya proses sintering.

DAFTAR PUSTAKA

1. Adam Hilger, 1990. *Ceramic in Energy Application*, New York.
2. Azad, A.M., Larose, Akbar, 1994, *Bismuth Oxide-based Solid Electrolytes for Fuel Cells*, Journal of Material Science, Department of Materials Science and Engineering, Ohio State University, USA.
3. Taylor, F. Sherwood, 1960, *Inorganic and Theoretical Chemistry*, 10th edition, Heinemann, London.
4. Nunn, S.D. and E.A. Payzant, 1999, *Bismuth Oxide Solid Elec.*
5. Hallstedt, B.; Risold, D.; Ludwig, J. G. J. *Thermodynamic Assessment of Bi₂O₃-CaO System*, Am. Ceram. Soc. 1997, 80, 2629-2636.
6. Febrianto, E.Y., Udin Kh, dkk, 2000, *Penggunaan Senyawa Er₂O₃ sebagai Dopan pada Sintesis Elektrolit Padat Fuel Cells Berbasis Bi₂O₃*, Puslitbang Fisika Terapan, LIPI, Serpong, Tangerang.